



TITLE:

融解に導く分子の協力運動について(「配位相転移の研究」,基研長期研究計画)

AUTHOR(S):

上田, 顕

CITATION:

上田, 顕. 融解に導く分子の協力運動について(「配位相転移の研究」,基研長期研究計画). 物性研究 1974, 23(3): B8-B11

ISSUE DATE:

1974-12-20

URL:

<http://hdl.handle.net/2433/88887>

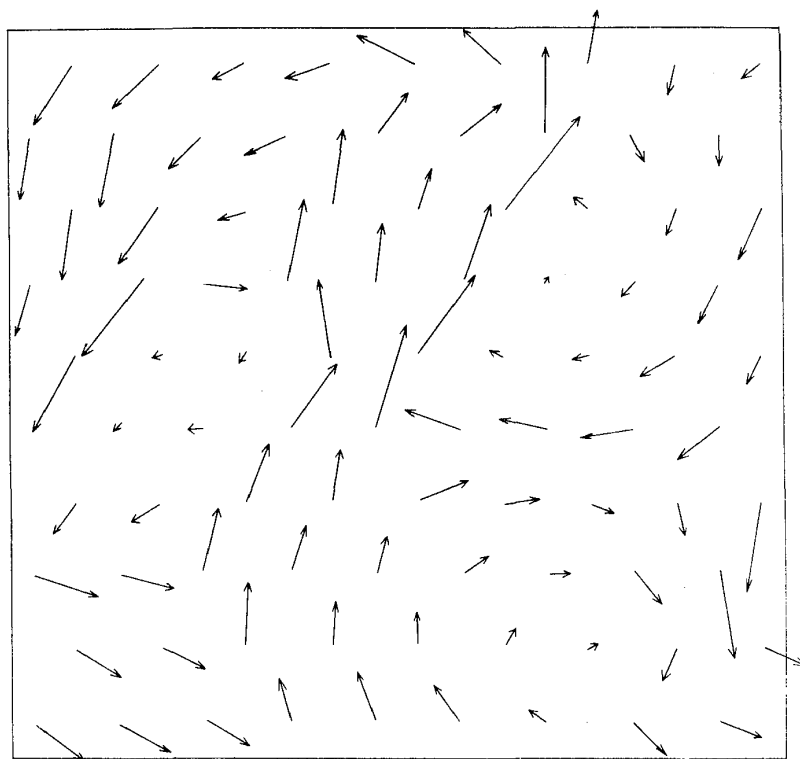
RIGHT:

融解に導く分子の協力運動について

京大・工 上 田 顕

§ 1. 結 論

融解に導く分子運動として, hard disk system において数個の一系列に並んだ粒子が滑べる現象を, 計算機実験によって, Alder らは見出している。¹⁾ さらに 3 次元の hard sphere system では, この現象は面内で起るらしいことを述べている。²⁾ Hachisu³⁾ は金コロイド粒子の壁面に接する部分の 2 次元運動を映画化し, 数個の粒子の直線的, ないし回轉的振動が存在することを示した。さらに Funakoshi⁴⁾ は potential $\epsilon(\sigma/n)^{12}$ の 2 次元 soft disk system の計算機実験を行ない, 同様の滑り現象が存在し, 融ける vortex motion が見られることを示した。(図参照)



融解後のある時刻での粒子点からの変位を矢印で示す。右なゝめ上方に向う大きな変位をもつ五ヶの粒子が滑り現象を起している。

これらの結果から次のことが推測できる：

- (1) 融解直前では数個の粒子の協力的振動が存在し、融点ではこの振動が不安定となり、滑りを起す。
- (2) 高密度低温では調和近似が結晶のよい近似であるから、協力的振動に参加する粒子の個数は固相側から融点に近づくほど増すだろう。
- (3) 協力的振動ないし滑りは、微視的には非等方的に起っている。Lindemann 定数 $\simeq 0.1$ が一見小さ過ぎる値をとるのは、滑りに参加する粒子の変位が大きいため、全粒子の平均変位は小さくても、結晶は解けるのだと解釈すれば、理解される。

このように考えると、協力的振動とその不安定性が、融解あるいは融解前駆現象の重要な機構であろう。

§ 2. 協力的振動に参加する粒子数とポテンシャルの関係

協力的振動に参加する粒子数 (M とする) はポテンシャルの形に依存するだろう。

soft-core potential $\phi(r) = \epsilon (\sigma/r)^n$ に対し、 n と M の関係を連続体近似を用いて調べてみる。^{*} 結論：“ n が小さくなると、 M は大きくなる。”

第1近似として、協力的振動は1次元的に起っている。 M 個の粒子の変位は等しく X として連続体近似を用いた運動方程式は、変位を a^4 の項まで考慮すると、

$$m \frac{\partial^2 X}{\partial t^2} = \epsilon \left(\frac{\sigma}{a} \right)^n \left\{ n(n+1) \left(\frac{\partial^2 X}{\partial x^2} + \frac{1}{12} \frac{\partial^4 X}{\partial x^4} a^2 \right) - n(n+1)(n+2) \frac{\partial X}{\partial x} \frac{\partial^2 X}{\partial x^2} \right\}$$

となる。 m ：質量， a ：最近接格子間距離，右辺は第1項のみならば、波動方程式であるから振動モードが存在する。しかし、上式は、流体力学で Boussinesq 方程式と呼ばれ、 x の正または負方向に進行する孤立波のモードをもつが、振動モードは有しない。振動モードが現われるためには、右辺の第2項と第3項が打消し合えばよい。打消す条件は、 X_0 を代表的変位、 $L = aM$ として

$$\frac{1}{12} n(n+1) \frac{X_0}{L^4} a^2 \simeq n(n+1)(n+2) \frac{X_0^2}{L^3}$$

すなわち、

$$12(n+2)M \frac{X_0}{a} \simeq 1$$

* 以下の議論は矢島信夫氏に負っている。

$X_0 \simeq a$ だから、上述の結論が得られる。

§ 3. 融解の一つのモデル

協力運動をどう表現するかで多少異なるが、こゝで述べるモデルは cell-cluster 理論, correlated cell モデル, トンネルモデル⁵⁾ と関連がある。まだ結果を出していないので考え方だけ述べる。

仮定(1) 体系を構成する N 粒子は, cell モデルの意味で各自の cell 内で, 他と独立に運動する粒子と, 協力運動する粒子群より成る。(2) 協力運動に参加している粒子数 M と, 協力運動の総数 K は, 温度と密度のみに依存するとし, 自由エネルギーを最小にするようにきめる。(3) 協力運動同志に相間はない。

この仮定のもとで, 系の分配函数の配位部分は,

$$Q = g_N(M, K) V_f^{N-MK} [Q_c(M)]^K \exp\left(-\frac{U_0}{kT}\right)$$

と表わされる。こゝに v_f は cell モデルでの自由体積, U_0 は格子エネルギー, $g_N(M, K)$ は一群が M 粒子よりなる K 個の群を N_T の格子点に, 互に交叉しないように配置する仕方の数。また $Q_c(M)$ は

$$Q_c(M) = \frac{1}{M!} \int \cdots \int \exp\left\{-\frac{1}{kT} [\Psi(\mathbf{r}_1 \cdots \mathbf{r}_M) - \Psi(0, \cdots 0)]\right\} d\mathbf{r}_1 \cdots d\mathbf{r}_M$$

で与えられ, $\Psi(\mathbf{r}_1 \cdots \mathbf{r}_M)$ は他の粒子が格子点にいるとき, $\mathbf{r}_1 \cdots \mathbf{r}_M$ にいる M 個の粒子に働くポテンシャルエネルギーと, M 粒子間相互のポテンシャルエネルギーの和で, $\Psi(0, \cdots, 0)$ は M 粒子が格子点にいるときのポテンシャルエネルギーである。

Q において, $K=0$ ならば cell model, $N=MK$ で K 本の トンネルを平行に並べるとトンネルモデルに移行する。トンネルモデルは剛体球系の状態方程式の液相側をある程度表現しているので,⁵⁾ 上述のモデルは固相液相を同時に記述し得るモデルになり得るのではないかと考え, 目下検討中である。

なお speculation を追加すると, 液体は短距離秩序のみ有し, 長距離秩序は存在しないと考えられている。しかし vortex motion あるいは滑りは, 動径分布函数が示す短距離秩序よりはるかに大きいスケールの協力的運動が液体中に存在する(少なくとも 2 次元系で)を示している。この運動が示す一種の "long" range order が液体の結晶化

を問題とする場合に、重要であると思われる。

参 考 文 献

- 1) Alder et al. Phys. Rev. Letter 11 (1963), 241
- 2) Alder et al. Phys. Rev. Letter 21 (1968), 731
- 3) 蓮 精, 物性研短期研究会「液体および非晶金属の物性」(1949. 7. 8~9)での報告
- 4) 船越満明, 卒業研究
- 5) Barkel, Lattice Theories of the Liquid State

ガラスにおける Spinodal Decomposition

東芝・総研 横 田 良 助

spinodal とは二成分系のガラスや固溶体などで、二成分系の相図で $(\partial^2 G / \partial c^2)_{T,P} = 0$ の軌跡をいう。こゝで G は均一溶液のギブス自由エネルギーであり、 c は成分 2 の原子濃度である。spinodal の内部では $(\partial^2 G / \partial c^2)_{T,P} < 0$ で不安定で均一相から不均一相に分解する。

spinodal 分解の運動方程式として、普通の拡散方程式では spinodal 分解の実験事に合はない。gradient energy term を入れた線型の modified diffusion equation が実験と合う。

X 線の小角散乱の実験での散乱強度対散乱角度図は Fourier 変換をすれば、spinodal 分解が起っているときの濃度分布と直接に対応がつく。

所で、理論と実験とがよく合うことが示されたのはこゝ数年のことであって、こゝに大筋は確立された。

研究会では理論のすじ道と、実験事実とをのべた。そして主な参考文献をあげた。